

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-194863

(43)Date of publication of application : 26.08.1991

(51)Int.Cl. H01M 8/04

(21)Application number : 01-333940

(71)Applicant : MITSUBISHI ELECTRIC CORP

(22)Date of filing : 22.12.1989

(72)Inventor : MITSUTA KENRO  
MURAHASHI TOSHIAKI  
TANIGUCHI TETSUYA  
HORIUCHI HIROSHI

## (54) METHOD FOR STOPPING FUEL CELL

## (57)Abstract:

PURPOSE: To prevent potential of a positive electrode from increasing without using an auxiliary device and inactive gas by keeping a hydrogen utilization factor of fuel 90% or less with load applied, increasing an oxygen utilization factor of oxidant to 85% or higher to generate hydrogen in the positive electrode and then cutting the load to stop operation.

CONSTITUTION: A laminated body of fuel cells which are electrically connected with one another in series is provided, wherein oxidant is supplied to air flow paths in contact with positive electrodes of the respective fuel cells and fuel is supplied to fuel flow paths in contact with negative electrodes of the respective fuel cells to generate electricity. A hydrogen utilization factor of fuel is kept at 90% or lower with the load applied, and after an oxygen utilization factor of the oxidant is increased to 85% or higher to generate hydrogen in the positive electrodes, the load is cut to stop operation. Thus possibility of elution of platinum and corrosion of carbon can be reduced as well as potential of the positive electrodes can be rapidly dropped.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

第2542096号

(45)発行日 平成8年(1996)10月9日

(24)登録日 平成8年(1996)7月25日

(51)Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

H01M 8/04

H01M 8/04

Y

請求項の数1(全4頁)

(21)出願番号 特願平1-333940

(22)出願日 平成1年(1989)12月22日

(65)公開番号 特開平3-194863

(43)公開日 平成3年(1991)8月26日

(73)特許権者 999999999

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目2番3号

(72)発明者 光田 憲朗

兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号

三菱電機株式会社中央研究所内

(72)発明者 村橋 俊明

兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号

三菱電機株式会社中央研究所内

(72)発明者 谷口 哲也

兵庫県神戸市兵庫区和田崎町1丁目1番

2号 三菱電機株式会社神戸製作所内

(74)代理人 弁理士 曾我 道照 (外6名)

審査官 板谷 一弘

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 燃料電池の停止方法

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 各々が正極と負極とを有する複数個の燃料電池が、電氣的に直列に接続された燃料電池積層体を有し、

酸化剤が前記各燃料電池の正極に接する空気流路へ供給され、燃料が前記各燃料電池の負極に接する燃料流路へ供給されて発電し、

外部負荷を繋いで前記外部負荷および前記燃料電池に電流を流して運転される燃料電池において、

前記外部負荷を繋いで前記外部負荷および前記燃料電池に電流を流した状態で、前記燃料の水素利用率を90%以下に保ち、かつ、前記酸化剤の酸素利用率を85%以上に上げて前記正極内で前記水素を発生させた後、前記外部負荷を切って運転を停止することを特徴とする燃料電池の停止方法。

2

【発明の詳細な説明】

〔産業上の利用分野〕

この発明は燃料電池の停止方法に関するものである。

〔従来の技術〕

白金などの貴金属を触媒とする燃料電池発電システムでは、燃料電池を停止する際に正極の電位が高くなり、白金の溶出、カーボンの腐食などにより電池の性能が低下するという問題点があった。

正極の電位が高くなった場合の問題点については、例えば特開昭59-211970号公報に示されているが、この問題点を解決するためにこれまでにいくつかの方法が提案されている。例えば特公昭60-10425号公報には酸化剤の排気を入口側へ再循環させ、酸素分圧を低下させることで正極の電位が高くなるのを防止する方法が示されている。しかし、再循環させるためにはリサイクルブロウ

一及びその補機動力を必要とするため、高コストになり実用的ではなかった。特に200KW以下の燃料電池システムには、コンパクト化も要求されるのでこの方法は適用が困難であった。この他、低負荷時に燃料電池の出力電圧を低下させる方法として、特開昭60-177565号公報には、不活性ガスを反応ガスに混入させたり、反応ガスの利用率を増加させて出力電圧を低下させる方法が示されているが、大量の不活性ガスを常に用意しておく必要があること、燃料の水素利用率を上昇させると正極や負極が腐食してしまうという問題点があった。

#### 〔発明が解決しようとする課題〕

従来の燃料電池発電システムでは、燃料電池を停止する際に正極の電位が高くなり、白金の溶出、カーボンの腐食などにより電池の性能が低下し、種々の方法が講じられているが、いずれも高コストになり実用的ではなかった。また、低負荷時に燃料電池の出力電圧を低下させる方法として、不活性ガスを反応ガスに混入させたり、反応ガスの利用率を増加させて出力電圧を低下させる方法が示されているが、大量の不活性ガスを常に用意しておく必要があること、燃料の水素利用率を上昇させると正極や負極が腐食してしまうという問題点があった。

この発明は上記のような問題点を解消するためになされたもので、補機や不活性ガスをいわずに、正極の電位が高くなるのを防止することのできる燃料電池の停止方法を得ることを目的とする。

#### 〔課題を解決するための手段〕

この発明に係る燃料電池の停止方法は、各々が正極と負極とを有する複数個の燃料電池が、電気的に直列に接続された燃料電池積層体を有し、酸化剤が各燃料電池の正極に接する空気流路へ供給され、燃料が各燃料電池の負極に接する燃料流路へ供給されて発電し、外部負荷（以下、単に、負荷ともいう）を繋いで外部負荷および燃料電池に電流を流して運転される燃料電池において、外部負荷を繋いで外部負荷および燃料電池に電流を流した状態で、燃料の水素利用率を90%以下に保ち、かつ、酸化剤の酸素利用率を85%以上に上げて正極内で前記水素を発生させた後、外部負荷を切って運転を停止するようにしたものである。

#### 〔作用〕

この発明においては、燃料の水素利用率を90%以下に保つことで白金の溶出やカーボンの腐食の危険性を低下させ、酸化剤の酸素利用率を85%以上に上げて正極内で水素を発生させることによって、正極の電位を急速に低下させることができる。

#### 〔実施例〕

本発明者らは、どのような運転条件下で正極の電位が高くなるのかを調べるために24個の参照電極を単セルの周囲に配設した装置を開発して、セル面内での正極及び負極の電位の変化を調べた。

ここで、単セルとしては、有効面積100cm<sup>2</sup>のリン酸型

燃料電池を用い、たとえば、1989年9月18日発行の『第40回ISEミーティング (The 40th ISE Meeting)』のアブストラクト (abstract) の第321頁の第1図および第2図に示されているように、24個の参照電極 (RHE: 可逆水素電極) を負極 (アノード、燃料極) および正極 (カソード、酸化剤極) の周囲に並べて各々に純水素を供給し、24個の参照電極から負極電位 (アノード電位) および正極電位 (カソード電位) を測定した。これにより、参照電極が多数存在するために、参照電極近傍で起こっている反応を反映した負極電位および正極電位を測定することができる。

その結果、燃料の水素利用率が92%~95%になったとき燃料出口側の正極の電位が極めて高くなり、また、燃料の水素利用率が95%を越えたとき燃料出口側の負極の電位が極めて高くなり、いずれもCO及びCO<sub>2</sub>の出口ガスの検知からそれぞれ正極と負極のカーボンの腐食が起こっている事実を確認した。

一方、酸化剤の酸素利用率が85%を超えると正極の電位が急速に低下して正極内で水素が発生すること、酸素利用率が100%を超えても電流量に応じて水素の発生量が増加するだけで、正極の電位は上がらず腐食の危険性が全くないこともわかった。これらの研究成果は、1989年9月18日にISE (International Society of Electrochemistry) で "Polarization Study of Fuel Cell with Multi-Reference Electrodes" の題名で発表している。(Abstracts:18-01-13-G)

また、前述の文献『第40回ISEミーティング (The 40th ISE Meeting)』のアブストラクト (abstract) の第321頁の第3図には、燃料利用率が90%、92%および97%とした場合のセル内の電位分布が示されている。この電位分布によれば、燃料利用率が90%の場合には、カソード (空気極) 電位がそれほど高くはならないが、92%の場合には、燃料出口側のカソード電位が0.8V付近にまで達し、腐食の危険性が極めて高くなっていることが分かる。また、この文献の第320頁の記載によれば、実際に空気極の腐食生成物であるCO (一酸化炭素) およびCO<sub>2</sub> (二酸化炭素) が検出され、燃料極の腐食が現実に起こっていることが示されている。

さらに、この文献の第321頁の第4図には、空気利用率を58%、84%および161%とした場合のセル面内の電位分布が示されており、いずれの場合もカソード電位およびアノード電位は低く保たれ、腐食の危険性がないことが示されている。このような現象は、この文献の第321頁内の第1図および第2図に示された多極参照電極付き単セルを用いることにより、初めて明らかにされたものである。

本発明はこの研究成果をふまえて行われたもので以下その実施例を示す。

#### 実施例 1

205℃、150mA/cm<sup>2</sup> 常圧で動作中のリン酸型燃料電池の

21セルスタックを用いて実施例 1 の試験を行った。通常、酸化剤として空気を用いた場合、供給される空気流量は、以下のように決定される。

すなわち、供給した空気に含まれる酸素のうち、60% が燃料電池のスタックでのカソード反応で消費され（空気利用率60%）、残りの40%の酸素と窒素とが燃料電池スタックの出口側に排出されるように、あらかじめ計算し、計算された空気流量を、フロート式の流量計やマスフローメータ等の一般的な気体流量を用いて燃料電池スタックの空気極側に供給している。

なお、酸化剤として、上記空気の代わりに純酸素などを用いた場合も同様である。また、流量は電流密度や電極面積に比例するが、流量の計算は、電流密度や電極面積が分かれば理論的に極めて簡単に求めることができる。

本実施例 1 では、計算上の空気利用率が120%となるように、空気流量を減少させた。このように空気利用率が100%を超えると、空気極において酸素が100%消費されてしまうととも水素が発生し始める。すなわち、空気極の空気入口側の領域では以下の式（1）の反応が起こり、空気極の空気出口側の領域では以下の式（2）の反応が起こる。



上記のように、空気利用率が120%であって、たとえば、120A（アンペア）の電流が流れたとすると、100Aは式（1）の反応で流れ、残りの20Aは式（2）の反応で流れる。したがって、空気極出口側では、式（2）で発生した水素が検知されることになる。しかしながら、本実施例 1 のように、空気利用率が100%を超えるようなモードによる燃料電池の運転は、これまで全く報告されていない。

なお、燃料極では、式（1）または式（2）の反応の違いによらず、以下の式（3）の水素酸化反応が、電流120Aが流れるだけ起こる。



この結果、空気利用率が100%を超えても、燃料利用率が高くならない限り、空気極からの水素発生量が増加するだけで、腐食の危険性は生じないことになる。しかし、燃料利用率が高くなった場合には、空気利用率が100%を超えて空気極で水素が発生していても、燃料極の腐食の危険性が高くなるので、燃料利用率を90%以下に保つ必要がある。

すなわち、燃料流量についても、前述の空気流量の場合と同様に、供給した燃料ガスに含まれる水素のうち、80%が燃料電池スタックでのアノード反応で消費され

（燃料利用率80%）、残りの20%の水素と二酸化炭素とが燃料電池スタックの出口側に排出されるように、あらかじめ計算し、計算された燃料流量をフロート式の流量計やマスフローメータ等の一般的な気体流量を用いて燃

料電池スタックの燃料極側に供給される。

また、一般に、空気利用率が84%を超えると水素の発生が起こるので、空気利用率が85%以上に上げて水素を発生させる必要がある。

通常は、電流密度に比例して空気利用率および燃料利用率が一定に保たれるように、空気流量および燃料流量が連動して制御されている。しかし、本実施例では、燃料利用率を75%に保ち、電流密度を150mA/cm<sup>2</sup>（前述のように電極の有効面積が100cm<sup>2</sup>の場合、15Aの電流に相当）に保ったまま、空気流量のみを減少させて、空気利用率を120%まで上昇させた後、5分後負荷及び反応ガスの供給を切って運転を停止したこのとき燃料利用率は75%を維持した。再運転後のセル電圧は停止前と同じであった。負荷を切る直前の空気出口ガスから1%程度のH<sub>2</sub>が検知された。

このように、空気出口ガスから水素が検知されることは、空気極から水素発生が起こっていることを示すものであり、従来の停止モードでは起こり得ない現象である。

#### 実施例 2

205℃、150mA/cm<sup>2</sup> 常圧で動作中のリン酸型燃料電池の21セルスタックの空気の供給を完全に遮断した後、（空気利用率は当然100%以上）1分後負荷及び反応ガスの供給を切って運転を停止したこのときの燃料利用率は75%を維持した。再運転後のセル電圧は停止前と同じであった。負荷を切る直前の空気出口ガスから4%程度のH<sub>2</sub>が検知された。

この発明の方法によれば、不活性ガスを用いることなく正極の電位が高くなるのを防止して運転を停止させることができる。また、停止中に不活性ガスを流す必要もない。これは正極で発生させたH<sub>2</sub>で正極の電位を低く保つことができるからである。さらに再運転の際にも必ずしも不活性ガスを反応ガスに先じて流す必要はない。これは正極に水素がたまっているといっても酸素がほとんど残っていないので、再運転の際すぐに空気を流しても正極にたまっている水素は、爆発限界に至ることなくそのまま出口側へ排出されてしまうからである。なお、酸化剤の酸素利用率は85%以上で水素発生しうるのは先の学会（ISE）の発表で明かであり、酸素利用率を上げてからの経過時間と電流密度から正極での発生H<sub>2</sub>量を制御することができる。

なお、この発明はリン酸型燃料電池に限らず固体高分子電解質型燃料電池（SPFC）、硫酸型燃料電池、アルカリ型燃料電池など貴金属を触媒として用いる燃料電池に共通して用いることができる。

#### 〔発明の効果〕

以上のようにこの発明によれば、各々が正極と負極とを有する複数の燃料電池が、電気的に直列に接続された燃料電池積層体を有し、酸化剤が各燃料電池の正極に接する空気流路へ供給され、燃料が各燃料電池の負極に

接する燃料流路へ供給されて発電し、外部負荷を繋いで外部負荷および燃料電池に電流を流して運転される燃料電池において、外部負荷を繋いで外部負荷および燃料電池に電流を流した状態で、燃料の水素利用率を90%以下に保ち、かつ、酸化剤の酸素利用率を85%以上に上げて

正極内で水素を発生させた後、外部負荷を切って運転を停止するようにしたので、補機や不活性ガスを用いずに正極の電位が高くなるのを防止することのできる燃料電池の停止方法が得られ、装置が安価にできる効果がある。

フロントページの続き

(72)発明者 堀内 弘志  
兵庫県神戸市兵庫区和田崎町1丁目1番  
2号 三菱電機株式会社神戸製作所内

(56)参考文献 特開 昭59-211970 (J P, A)  
特開 昭62-150665 (J P, A)  
特開 昭60-177565 (J P, A)  
特公 昭60-10425 (J P, B 2)